```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
 (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
 007714869
              **Image available**
 WPI Acc No: 1988-348801/ 198849
 XRAM Acc No: C88-154204
 XRPX Acc No: N88-264185
   Argon laser sensitive photopolymerisable compsn. - contains
   photopolymerisation initiator mixt. of triazine cpd., organo-metallic
   cpd. and e.g. benzopyran deriv.
 Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )
 Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
 Patent Family:
 Patent No
               Kind
                      Date
                              Applicat No
                                             Kind
                                                    Date
                                                              Week
 JP 63258903
                    19881026
                Α
                              JP 8793497
                                              Α
                                                  19870416
                                                             198849
 JP 94099497
                   19941207
                B2
                              JP 8793497
                                              A
                                                   19870416
                                                             199502
 Priority Applications (No Type Date): JP 8793497 A 19870416
 Patent Details:
 Patent No Kind Lan Pg
                          Main IPC
                                      Filing Notes
 JP 63258903
               Α
                     32
 JP 94099497
               B2
                     42 C08F-002/50
                                      Based on patent JP 63258903
 Abstract (Basic): JP 63258903 A
         Photopolymerisable compsn. comprises (A) cpds. contg. ethylenically
     unsatd. bonds and (B) photopolymerisation initiators consiting of cpds.
     of formula, (a), (b) and (c). R1-R4 are alkyl, aryl, alkoxyl, amino,
     their substd. gps. halogen, OH or H; R1 and R4 may be coupled to form
    rings; R6 is R9 or -ZR; Z is CO, SO2, SO or arylene dicarbonyl; R5 and
    R9 are alkyl, aryl, heteroaromatic gps. alkoxyl, alkenyl, their substd.
    gps., cyano, C00H or H; R5 and R6 may be coupled to form rings; X is O,
    S, NH or N bonded with substd. gps.; Y is 0 or -C(G2)G1; G1 and G2 are
    alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, acyl, arylcarbonyl, their substd.
    gps., cyano, alkylthio, arylthio, alkylsulphonyl, arylsulphonyl,
    fluorosulphonyl or H,G1 and G2 may be coupled to form rings; X,Y and Z
    are alkyl, aryl, their substd. gps. or aralkyl, and at least one of
    them is halogen-substd. methyl; m and n are 1 or 2; R7 is pi-allene; R8
    is pi-allene or pi-allene-anion; M is e.g. Ti, Cr, Co, Mn, W, Fe, Mo,
    S, Se, etc; Y is BF4(-), PF6(-), AsF6(-), SnCl6(-), etc..
        USE/ADVANTAGE - Photosensitive compsns. are useful for
    photosensitive layers on a printing materials. The compsns. are
    sensitive to argon laser beams.
        0/0
Title Terms: ARGON; LASER; SENSITIVE; PHOTOPOLYMERISE; COMPOSITION; CONTAIN
  ; PHOTOPOLYMERISE; INITIATE; MIXTURE; TRIAZINE; COMPOUND; ORGANO;
 "METALLIC; COMPOUND; BENZOPYRAN; DERIVATIVE
Index Terms/Additional Words: PRINT; PHOTOSENSITISER
Derwent Class: A89; E19; G06; P83; P84; T04
International Patent Class (Main): C08F-002/50
International Patent Class (Additional): G03C-001/68; G03F-007/028;
  G03F-007/029
File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A02-A09; A08-C01; A12-L02B1; A12-W07B; A12-W07C;
  E05-G; E05-H; E05-J; E05-K; E05-L; E05-M; E06-H; E07-D13B; E07-H; E10-A01
  ; G05-A; G06-D05; G06-F03D
Manual Codes (EPI/S-X): T04-G04
Plasdoc Codes (KS): 0034 0035 0036 0037 0204 0206 0211 0224 0072 0073 0090
  0091 0093 0094 0096 0097 0099 0100 0105 0106 0114 0115 0150 0151 0156
  0157 0159 0160 0162 0163 0165 0166 0168 0169 0171 0172 0227 0228 3152
  0418 1151 1239 2016 2020 2066 2068 2194 2198 2286 2296 2297 2298 2300
  2301 2318 2427 2439 2493 2507 2728 2805 2813
Polymer Fragment Codes (PF):
  *001* 014 02- 03& 034 07& 07- 074 075 077 08& 09& 10- 130 135 137 15& 15-
        163 17& 18& 18- 19& 19- 20& 20- 228 231 27& 273 277 294 316 332 335
        341 353 359 398 42- 431 44& 47& 473 477 48- 524 546 59& 658 659 660
        681 691 721
Chemical Fragment Codes (M3):
  *01* C009 C216 C316 D012 D013 D014 D015 D021 D022 D023 D024 D025 D040
```

D120 D199 D220 D230 D320 D510 D599 D622 D711 D799 E330 E540 E600

```
E699 E810 E870 E880 F011 F012 F013 F014 F015 F016 F020 F111 F211
      F431 F433 F512 F543 F580 F620 F653 G001 G002 G010 G011 G012 G013
      G019 G020 G021 G022 G023 G029 G040 G100 G111 G112 G113 G212 G221
      H100 H101 H102 H103 H121 H122 H123 H141 H142 H143 H181 H201 H202
      H203 H211 H212 H401 H402 H403 H404 H441 H442 H443 H444 H521 H522
      H541 H542 H543 H594 H598 H599 H600 H601 H602 H603 H608 H609 H621
      H622 H623 H641 H642 H643 H681 H684 H686 H689 H720 H721 H731 J011
      J012 J013 J014 J111 J112 J131 J132 J171 J172 J211 J231 J232 J241
      J242 J271 J272 J273 J521 J522 J523 J562 J581 J582 J583 J592 J599
      K121 K199 K431 K442 K499 L142 L145 L199 L462 L499 L660 L721 L910
      L999 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M126
      M129 M131 M132 M133 M135 M139 M142 M143 M149 M210 M211 M212 M213
      M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
      M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
      M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M341 M342 M343 M344
      M353 M371 M372 M373 M381 M412 M413 M510 M511 M512 M520 M521 M522
      M523 M530 M531 M532 M533 M540 M640 M782 M903 Q121 Q345 R043 00212
      02712 02969 02987 03116 04514 13315 41618 41619 66271 66272 66273
  *02* A351 A383 A422 A424 A425 A426 A427 A542 A674 A923 A940 A980 B205
      B215 B515 B533 B534 B552 B634 B720 B744 B752 B805 B814 C009 C017
      C053 C100 C107 C116 C600 C720 C800 C801 C803 C804 C805 C806 C807
      D011 D400 E111 F011 F213 F431 G000 G010 G013 G015 G019 G020 G021
      G100 G221 G310 H141 H201 H341 H402 H442 H541 H603 H641 J011 J271
      J581 L721 L722 L730 M111 M121 M122 M129 M142 M144 M149 M210 M211
      M212 M250 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M311 M320 M321 M342 M361
      M381 M391 M411 M510 M511 M520 M521 M530 M531 M532 M533 M540 M640
      M782 M903 Q121 Q345 R043 00212 02712 02969 02987 03116 04514 13315
      41618 41619 66271 66272 66273 66310 00152 02844
Ring Index Numbers: 00212; 02712; 02969; 02987; 03116; 04514; 13315; 41618;
  41619; 66271; 66272; 66273; 66310; 00152; 02844
Derwent Registry Numbers: 0437-U
```

```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
             **Image available**
010646295
WPI Acc No: 1996-143249/ 199615
XRAM Acc No: C96-044944
XRPX Acc No: N96-120024
  Photopolymerisable compsn. of high sensitivity - comprising ethylenically
  unsatd. cpds., photoinitiator(s) and sensitiser(s)
Patent Assignee: TOYOBO KK (TOYM )
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
              Kind
                             Applicat No
                                             Kind
                                                    Date
                                                             Week
Patent No
                     Date
                   19960202 JP 94158812
                                             Α
                                                  19940711 199615 B
JP 8029973
               Α
Priority Applications (No Type Date): JP 94158812 A 19940711
Patent Details:
                         Main IPC
Patent No Kind Lan Pg
                                      Filing Notes
                     7 G03F-007/004
JP 8029973
              Α
Abstract (Basic): JP 8029973 A
        Compsn. comprises ethylenically unsaturated cpds., not gaseous at
    normal temp., photoinitiator(s) and sensitiser(s). The sensitiser is of
    formula (I); where R1-3, R6-R11 = H, alkyl, alkoxy-alkyl, hydroxyalkyl,
    halogenoalkyl, alkoxy, alkoxy-alkoxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl,
    cyano, halogen, or may combine to form ring(s); R4, R5 = H or alkyl and
    may combine with R3, R6; n = 0 or 1; R13, R14 = alkyl; X = 0, S, NR16
    (R16 = H \text{ or alkyl}); Y = O, S, HR17 = H \text{ or alkyl}).
        USE - The compsn. is useful as photopolymer, having sensitivity in
    visible region of spectrum, for printing, copying or resist formation,
    etc.
        ADVANTAGE - The compsn. has high sensitivity in the visible region
    of spectrum and hence can be used for recording with low power lasers.
        Dwg.0/0
Title Terms: PHOTOPOLYMERISE; COMPOSITION; HIGH; SENSITIVE; COMPRISE;
  ETHYLENIC; UNSATURATED; COMPOUND; PHOTOINITIATOR; SENSITIVE
Derwent Class: A18; A60; A89; E13; G06; P84; V04
International Patent Class (Main): G03F-007/004
International Patent Class (Additional): C08F-002/50; G03F-007/00;
  G03F-007/027; G03F-007/028; H05K-003/00
File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A01-B03; A01-C00C; A01-C01; A02-A09; A08-C01;
  A10-E01; E05-E01; E06-A01; E06-B01; E06-D02; E06-D05; E06-E02; E06-F02;
  G06-F03B; G06-F03C; G06-F03D
Manual Codes (EPI/S-X): V04-R01A
Chemical Fragment Codes (M3):
  *01* B614 B720 B744 B831 D012 D013 D014 D015 D019 D021 D022 D023 D024
       D025 D029 D040 D130 D330 D690 D711 E400 E600 H100 H102 H103 H141
       H161 H181 H201 H211 H401 H402 H403 H404 H405 H481 H482 H483 H484
       H521 H522 H541 H542 H543 H561 H562 H563 H581 H582 H583 H584 H589
       H600 H607 H608 H609 H621 H622 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H681
       H682 H683 H684 H685 H686 H689 J011 J012 J013 J014 J171 J211 J212
       J231 J232 J251 J252 J271 J272 J341 J5 J521 J581 J582 J583 K130 K850
       L110 L142 L143 L144 L145 L199 L462 L640 L660 L699 L9 L941 L942 L943
       M1 M116 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
       M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M272 M273 M280 M281 M282
       M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333
       M334 M340 M342 M343 M344 M349 M353 M361 M362 M373 M381 M383 M391
       M392 M393 M411 M412 M512 M520 M530 M540 M781 M782 M903 M904 Q337
       9615-B4101-M 9615-B4101-U
  *02* D012 D013 D014 D015 D021 D022 D029 D120 D320 D622 E600 H1 H102 H103
       H142 H211 J0 J011 J1 J171 J5 J521 J581 L142 L9 L941 L942 L943 M1
       M116 M210 M211 M212 M262 M273 M281 M282 M283 M311 M312 M321 M332
       M342 M349 M381 M391 M412 M512 M520 M530 M540 M781 M782 M903 M904
       Q337 9615-B4102-M 9615-B4102-U
  *03* B614 B720 B744 B831 D012 D013 D022 D029 D120 E600 H1 H102 H103 H142
       J5 J521 L9 L942 M1 M116 M210 M211 M212 M250 M273 M282 M283 M311 M321
```

M342 M361 M391 M411 M512 M520 M530 M540 M781 M782 M903 M904 Q337

9615-B4103-M 9615-B4103-U

- *04* D012 D019 D022 E540 E600 H1 H102 H141 J0 J011 J1 J171 M1 M116 M280 M311 M321 M342 M349 M381 M391 M412 M512 M520 M530 M540 M781 M782 M903 M904 Q337 9615-B4104-M 9615-B4104-U 41618
- Polymer Indexing (PS):
 - <01>
 - *001* 018; H0000; R21451 G0975 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D55 D57 D58 D63 D93 F27 F26 F41 F91; L9999 L2573 L2506; P0088
 - *002* 018; H0000; R05388 G0975 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D55 D57 D58 D63 D93 F41 F91; L9999 L2573 L2506; P0088
 - *003* 018; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D26 H0204; L9999 L2573 L2506
 - *004* 018; ND01; Q9999 Q8673-R Q8606; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; K9858 K9847 K9790; B9999 B4386 B4240; K9870 K9847 K9790
 - *005* 018; ND02
 - *006* 018; D01 D11 D10 D12 D24 D22 D34 D35 D78 D77 D69 7A-R D60 D93 D94 D95 F23 F34 F09 F07 F43 F00 F15 F10 F71 F17 F12 F36 F35 S- 6A O- Si 4A F86 D53 D51 D54 F26-R F27 F26 F28 F29 D41 D42 D43 D45; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
 - *007* 018; F48; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
 - *008* 018; D01 D19 D18 D32 D76 D18-R D61-R I- 7A; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
 - *009* 018; D01 D07 D25 D22 D79 D41 D33 D93 F15; C999 C077 C000; C999 C340 ; C999 C293
 - *010* 018; D11 D10 D01 D31 D76 D50 D45 D86 F19 D69 7A-R; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
 - *011* 018; D01 D17 D13 D13-R F23; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
 - *012* 018; D01 D19 D18 D23 D22 D35 D76 D75 D45 D54 D51 D57 D59 D95 F17; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293
 - <02>
 - *001* 018; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; H0000; P0055 ; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34; M9999 M2017; M9999 M2153-R; L9999 L2391; L9999 L2073
 - *002* 018; ND01; Q9999 Q8673-R Q8606; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; K9858 K9847 K9790; B9999 B4386 B4240; K9870 K9847 K9790
 - *003* 018; ND00
 - *004* 018; D01 D11 D10 D12 D24 D22 D34 D35 D78 D77 D69 7A-R D60 D93 D94 D95 F23 F34 F09 F07 F43 F00 F15 F10 F71 F17 F12 F36 F35 S- 6A O- Si 4A F86 D53 D51 D54 F26-R F27 F26 F28 F29 D41 D42 D43 D45; A999 A180 ; A999 A179 A157
 - *005* 018; F48; A999 A180; A999 A179 A157
 - *006* 018; D01 D19 D18 D32 D76 D18-R D61-R I- 7A; A999 A180; A999 A179 A157
 - *007* 018; D01 D07 D25 D22 D79 D41 D33 D93 F15; A999 A180; A999 A179 A157
 - *008* 018; D11 D10 D01 D31 D76 D50 D45 D86 F19 D69 7A-R; A999 A180; A999 A179 A157
 - *009* 018; D01 D19 D18 D23 D22 D35 D76 D75 D45 D54 D51 D57 D59 D95 F17; A999 A180; A999 A179 A157
 - *010* 018; D01 D17 D13 D13-R F23; A999 A180; A999 A179 A157
 - Ring Index Numbers: 41618
 - Generic Compound Numbers: 9615-B4101-M; 9615-B4101-U; 9615-B4102-M; 9615-B4102-U; 9615-B4103-M; 9615-B4103-U; 9615-B4104-M; 9615-B4104-U

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-29973

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(21) 出願悉号				(71)	出願人 000003	160		
			米醋查審	未請求	請求項の数1	OL	(全 7 頁)	最終頁に続く
H05K	3/00	F						
	7/028							
	7/027	502						
	7/00	503						
G03F	7/004	503						
(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示箇所

東洋紡績株式会社

(22)出願日

平成6年(1994)7月11日

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 小木 浩二

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

續株式会社総合研究所内

(72)発明者 今幡 ▲聡▼~

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 光重合性組成物

(57)【要約】

(修正有)

【目的】 可視光の領域まで高感度な新規な光重合性組

成物を提供する。

*【構成】一般式化1で示される増感剤を含有してなる光 重合性組成物。

(式中R¹、R²、R³、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R ¹º、R¹¹、R¹²は水素原子、アルキル基、アルコ キシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲノアル キル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アル キルカルポニル基、カルボキシル基、アルコキシカルボ ニル基、シアノ基、ハロゲン原子を示し、お互いに結合

して環を形成してもよい。R4 、R5 は水素原子又はア ルキル基を示し、R®、R®と結合してもよい。nは0 又は1であり、R¹³、R¹⁴、R¹⁵はアルキル基を 示す。XはO、S、NR¹⁶ (R¹⁶ は水素原子又はア ルキル基) を示し、YはO、S、NR¹ 7 (R¹ 7 は水 素原子又はアルキル基)を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物、光開始剤および増感剤を含有してなる光重合性組成物において、増感剤として、下記一般式*

*化1で示される新規な化合物を含有することを特徴とした光重合性組成物。

【化1】

(式中R¹、R³、R³、R³、R¹、R¹、R³、R³、R¹。、R¹¹、R¹²は水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシメ、アルコキシメ、アルコキシメ、アルコキシメ、アルコキシスルコキシスルコキシスルボニル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を示し、お互いに結合して環を形成してもよい。R¹、R⁵ は水素原子又はアルキル基を示し、R³、R¹と結合してもよい。nは0又は1であり、R¹³、R¹⁴、R¹6はアルキル基を示す。XはO、S、NR¹²(R¹6は水素原子又はアルキル基)を示し、YはO、S、NR¹²(R¹¹は水素原子又はアルキル基)を示す。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は可視光の領域にまで感度 を有する新規な光重合性組成物に関するものであり、例 えば印刷、複写、レジスト形成その他に商業的に利用で きる。

[0002]

【従来の技術】光重合性組成物は一般にエチレン性不飽 和化合物またはその他のタイプの重合性化合物、光開始 剤または光開始剤系そして好ましくは溶媒可溶性または 水性またはアルカリ可溶性有機重合体結合剤化合物を含 有している。ところが、これらの多くの既知の有用な光 重合性組成物は、使用されている開始剤がスペクトルの 紫外部領域以外では活性化されないものが多いため、そ の応用範囲が限定されているのが現状である。また光源 として紫外線でなく可視光線を用いたり、アルゴンイオ ンレーザーなどの可視部領域に大きな発振強度を有する レーザーで走査露光することが画像形成技術として要求 されている。そのために可視光線に対して高い感度を有 する光重合性材料が要望され、可視光に対して高感度な 光開始剤の開発が望まれている。そこで高感度を有する 光開始剤として、特開昭54-155292号公報には ヘキサアリールピスイミダゾールを含む系、特開昭58 -15503号公報には活性ハロゲン化合物と3-ケト 置換クマリン化合物の系、特開昭56-4604号公報 には3-ケト置換クマリンとN-フェニルグリシンの 系、特開昭61-97650号公報には3-置換クマリ *50*

ンとキナゾリノン誘導体との組合せ、特開昭61-123603号公報にはヘキサアリールピスイミダゾールと3-ケト圏換クマリンとの組合せの光開始剤系が開示されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記の光 開始剤系では感度が不十分であり、より低出力のレーザ ーで高速度で走査露光するためには、さらに高感度な光 開始剤系を見出すことを課題とするものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明は以上の課題を解決すべく、つまり、光重合性組成物の可視光に対する感度を向上させる目的で、光開始剤系について鋭意、研究、努力した結果、遂に本発明を完成するに到った。すなわち本発明は、少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物、光開始剤および増感剤を含有してなる光重合性組成物において、増感剤として、一般式化1で示される新規な化合物を含有することを特徴とした光重合性組成物である。

【0005】本発明において使用されるエチレン性不飽和化合物は、遊離ラジカルで開始される連鎖成長付加反応に適した単量体であり、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。

40 【0006】本発明に使用される光開始剤は、特に限定するものではないが、αーカルボニル化合物、アシロインエーテル、芳香族アシロイン化合物、多核キノン、ヘキサアリールピスイミダゾール、トリハロメチルーSートリアジン、アクリジン、フェナジン、また、トリフェニルスルホニウム塩やジアリールヨードニウム塩などのオニウム塩、チタノセン、鉄アレン錯体、過酸化物などが含まれる。その使用量は、光重合性層の全組成物の0.2~20重量%より好ましくは、1~10重量%の範囲である。本発明に使用される増感剤は、前記一般式化1で表され、化学線を吸収して、光開始剤に対して電子供与

体として働き、電子移動後、カチオンラジカルとなると 考えられる。しかし、本化合物のカチオンラジカルは不 安定なために分解し、二酸化炭素やシリルカチオンを遊 離して自らはラジカルに変化すると推測され、そのため ラジカル生成の効率が向上し、光重合性組成物の感度が 増加すると考えられる。好ましい増感剤の具体例を以下 に示す。

[0007] [化2]

[0008] 【化3]

[0009] [化4]

[0 0 1 4] (化9] CH₃ O=C N——NHCH₂COOH

(D-8)

[0015] 【化10] *【0010】 【化5】

[0011] [化6]

[0012] [化7]

(D-6) [0013] 【化8】

30

20

(D-12) 本発明の増感剤は、新規化合物であるが、例えば化14 ★【0019】 に示した反応経路で製造することができる。 ★ 【化14】

原料であるN置換アミノサリチルアルデヒド(2)とシアノメチル置換体をエタノールのような有機溶媒中で、ピペリジンのような塩基の存在下で反応させ、これを希塩酸でリフラックスすると化合物(3)が得られる。そして、塩化第一スズを用いて二トロ基を還元して化合物(4)を得られる。これをエタノールのような有機溶媒中、酢酸ナトリウムの様な塩基存在下でプロモ酢酸と反応させると、化合物(5)が得られる。本発明組成物中には好ましくは熱可塑性高分子量有機重合体結合剤を存在させてもよい。重合体結合剤タイプとしては(1)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸よびヘキサヒドロテレフタル酸に基くコポリエステル、(2)ポリアミド、(3)ピニリデンクロリド共重合体、(4)エチレン/ピニルアセテート共重合体、

(5) セルロースエーテル、(6) ポリエチレン、

(7)合成ゴム、(8)セルロースエステル、(9)ボリビニルアセテート/アクリレートおよびポリビニルアセテート/メタクリレート共重合体を含むボリビニルエステル、(10)ポリアクリレートおよびポリαーアルキルアクリレートエステル例えばポリメチルアクリレートおよびポリエチルメタクリレート、(11)4,000~4,000,000の重量平均分子量を有する高分子量エチレンオキシド重合体(ボリエチレングリコール)、(12)ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、(13)ポリビニルアセタール、(14)ポリホルムアルデヒド、(15)ポリウレタン、(16)ポリカーボネートおよび(17)ポリスチレンが挙げられる。

【0020】本発明組成物において、特に好ましい重合 体結合剤としては、未露光光重合性コーティングが例え 50 ばアルカリ性溶液である主として水性の溶液には可溶性

であるが、活性線放射の露光後は比較的それに不溶性と なるような重合体結合剤が好ましい。典型的にはこれら の要求を満足させる重合体はカルボキシル化重合体、例 えば遊離カルボン酸基含有ピニル付加重合体である。メ タクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、クロトン酸 共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイ ン酸共重合体などがある。また側鎖にカルボキシル基を 有するセルロースや、水酸基を側鎖に含有する重合体に 環状酸無水物を付加させた物などがある。結合剤は、 0 ~80重量%、好ましくは、30~70重量%である。

【0021】更に、その他に光重合性組成物を製造中あ るいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合 物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤 を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤として は、ハイドロキノン、pーメトキシフェノール、ジーt ープチルーp-クレゾール、ピロガロール、ジーt-ブ チルカテコール、ペンゾキノン、2-メルカプトペンズ イミダゾール、Nーニトロフェニルヒドロキシアミン第 一セリウムなどが挙げられる。熱重合禁止剤の添加量 は、全組成物に対して、0.01~5重量%が好ましい。ま 20 た必要に応じて、不活性添加物、例えば非重合性可塑 剤、染料、顔料および充填剤などは光重合性を著しく阻 害しない程度に配合してもよい。本発明において、光重 合性組成物の厚みは0.01~250 μmであり、好ましくは0 ~50 µmである。望ましい厚みは用途により決められ

【0022】本発明に使用される支持体にすべての天然 または合成支持体、好ましくは可撓性または剛性のフィ ルムまたはシートの形で存在し得るものを含む。例えば*

*素材は金属シートまたは箔、合成有機樹脂のシートまた はフィルム、セルロース紙、ファイバーポードその他ま たはこれらの物質の2種またはそれ以上のものの複合体 でありうる。特定の素材としてはアリミナプラストアル ミニウム、アノード処理アルミニウム、アルミプラスト ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンテ レフタレートフィルム、静電放電処理ポリエチレンテレ フタレートフィルム、ポリビニルアルコールをコーティ ングした紙、交叉結合ポリエステルコーティング紙、ナ 10 イロン、ガラス、セルロースアセテートフィルムその他 が挙げられる。特定の素材は一般に関連する適用目的に より決定される。例えば印刷回路が製造される場合に は、素材はファイパーボード上に銅をコーティングした プレートでありうる。平版印刷プレートの製造において は、素材はアノード処理アルミニウムでありうる。

[0023]

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する が、ここに部および%は重量基準である。

実施例1

プラシ研磨した厚さ0.24mmのアルミニウム板を5%水酸 化ナトリウムに30℃1分浸漬した後、水洗後硝酸で中和 洗浄し水洗した。これを10%硫酸中で電流密度3A/dm 2で3g/m2の厚さになるように陽極酸化処理した。その 後、70℃2%3号水ガラスに1分間浸漬後、水洗乾燥し てアルミ基板を得た。

【0024】次に下記組成の感光層塗工液を塗布し、熱 風乾燥機にて100℃1分間乾燥し、厚さ2.0g/m²の塗膜 を得た。

(感光層塗工液組成)

ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸) 52部 85/15モル比 分子量 8万 テトラエチレングリコールジアクリレート 40部 2,2'-(0-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール 5部 増感剤(表1に示す) 3部 メタノール 200部 酢酸エチル 80部 クロロホルム 120部

次に下記組成の保護層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて ※試験片を得た。

100℃1分間乾燥し、1g/m²の厚さの保護層を設けて※40

(保護層塗工液組成)

ポリピニルアルコール

(完全ケン化、重合度 500)

ノニオン系界面活性剤

(ノイゲンEA150 第一工業製薬)

900部

100部

1部

水

上記試験片上にネガフィルムとして21√(2) ステップタ プレット(大日本スクリーン社製グレーフィルムスケー ル)を重ねて、キセノンランプ(ウシオ電気社製 UXL-500 D-0) に東芝社製干渉フィルター KL-49と同色ガラ 50 秒間浸漬し、水洗して未硬化部分を除去し乾燥した後、

スフィルター Y-45 を組み合わせた光源(490nm) で15 cmの距離から2分間露光した後、30℃、ネガ型PS版用 現像液(富士写真フィルム DN-3C) 1:1希釈液に20

 $21\sqrt{(2)}$ ステップタプレットの完全硬化のステップ段数 を調べ、それを表 1 に示した。表 1 より明らかなよう に、本発明に基づくサンプル($1\sim7$)は従来知られて いる増感剤を配合したサンプル($8\sim10$)に比べて490n*

*mの光に対して高感度であることが判る。

[0025]

【表1】

サンプル	增感剤	ステップ段数
1	D-1	9
2	D – 2	8
3	D - 3	9
4	D - 4	9
5	D - 7	9
6	D 8	9
7	D - 9	9
8 比較例	3-(10111391-2-111)-7- 7111711 9717	6
9 比較例	3-(ペン/チアイ゚-2-4ル)-7- シエチルアミノ タマリン	7
10	3-(ベン/テアソ-2-イル)-4- イソフロエキキシカルモニル-ア- シエチルアミノ ウマリン	7

実施例1に記載されたアルミ基板の上に下記組成の感光 30※膜を得た。

層塗工液を塗布し、熱風乾燥して、厚さ1.8g/m²の塗※

(感光層塗工液組成物)

ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸/メタクリル酸n-ヘキシル)

50部

モル比 65/15/20

テトラエチレングリコールジメタクリレート

40部

(n゚ーシクロペタジエニル)(n゚ートルエン)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート

5部

増感剤

3部

メチルエチルケトン

150部

ジメチルホルムアミド

150部

次に実施例1と同じ保護層墜工液を塗布し、熱風乾燥機 にて100℃1分間乾燥し、1.2g/m² 厚さの保護層を設 けて試験片を得た。上記試験片を実施例1と同じように 露光、現像して、完全硬化のステップ段数を調べ、それ

[0026]

【表2】

11

サンブル	增感剤	ステップ段数		
11	D – 1	1 2		
1 2	D – 2	l i		
13	D – 3	1 2		
1 4	D-4	1 2		
15	D – 7	l 2		
16	D - 8	1 2		
1 7	D - 9	1 2		
18	3-(ペンズイミダソ-2-イル)-7- プエチルアミノ クマリン	9		
19	3-(*ン/チアナ/-2-(#)-7- アエチルアミノ クマリン	1 0		
2 0	3-(ベングチアゾ-2-(ル)-4- イソプロズキシカルギニル-7- ジエチカアミノ クマリン	10		

[0027]

【発明の効果】本発明の光重合性組成物は可視光に対して高感度を示すため、低いエネルギーの露光光源を使用することができ、与えられた時間内に多数の原版を露光

および現像できる。また露光源を原版より遠ざけることができるため、その光線が平行化され、例えば網点画像を形成する場合、垂直の側部を有するシャープな網点を形成することができるなど種々の利点を有する。

フロントページの続き

// C08F 2/50

(51) Int. Cl. 6

識別記号 MDM 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)